

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1923-1924.

N° 11

DE L'ACTION DU XANTHYDROL

SUR LA

SEMICARBAZIDE

et quelques uns de ses dérivés

Dosage de quelques Semicarbazides par l'iode en présence
d'Acétate de Soude.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Paris. (Pharmacie)

Présentée et soutenue le

1924.

PAR

M. A. DOUCET

Pharmacien de la Faculté de Paris
Ex - Interne des Hôpitaux de Paris

JURY

MM. BOUGAULT, *Président.*
DELEPINE, *Professeur.*
SOMMELET, *Agrégé.*

BOLBEC

IMPRIMERIE P. LE FAUCHEUR

1924

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1923-1924.

N° 11

DE L'ACTION DU XANTHYDROL

SUR LA

SEMICARBAZIDE

et quelques uns de ses dérivés

Dosage de quelques Semicarbazides par l'iode en présence
d'Acétate de Soude.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Paris. (Pharmacie)

Présentée et soutenue le

1924.

PAR

M. A. DOUCET

Pharmacien de la Faculté de Paris
Ex-Interne des Hôpitaux de Paris

JURY

} MM. BOUGAULT, *Président.*
DELÉPINE, *Professeur.*
SOMMELET, *Agrégé.*

BOLBEC

IMPRIMERIE P. LE FAUCHEUR

1924

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, Doyen, O. ✱, ☼ I.
PERROT, Assesseur, O. ✱, ☼ I.
G. DURSENT, Secrétaire, ✱, ☼ I.

PROFESSEURS

MM.

GUIGNARD, Membre de l'Institut, C. ✱, ☼ I. Botanique Générale
VILLIERS, ✱, ☼ I. Chimie analytique.
H. GAUTIER, O. ✱, ☼ I. Chimie minérale.
RADAIS, O. ✱, ☼ I. Cryptogamie et Microbiologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, C. ✱, ☼ I. Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ☼ I. Histoire Naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, ✱, ☼ I. Zoologie.
BERTHELOT, Membre de l'Institut, ☼ I. Physique.
GRIMBERT, ✱, ☼ I. Chimie biologique.
LEBEAU, O. ✱, ☼ I. Pharmacie chimique.
DELÉPINE, O. ✱, ☼ I. Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, ✱, ☼ I. Toxicologie.
BOUGAULT, ✱, ☼ I. Pharmacie galénique.

Doyens honoraires : MM. GUIGNARD, C. ✱, ☼ I.

H. GAUTIER, O. ✱, ☼ I.

Professeur honoraire : M. MOUREU, O. ✱, ☼ I.

CHARGÉS DE COURS

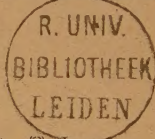
MM. TASSILLY, ✱, ☼ I. Minéralogie.
Marc HONNORAT, ✱, ☼ I. Législation Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, ✱, ☼ I. Cryptogamie.
GUÉRIN, ✱, ☼ I. Botanique.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, ☼ I. || MM. GUÉRIN, ✱, ☼ I.
DAMIENS, ☼ A. || LUTZ, ✱, ☼ I.
TASSILLY, ✱, ☼ I. || GORIS, ✱, ☼ I.
MM. LAUNOY, ✱, ☼ A.
HÉRISSEY, ✱, ☼ I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱, ☼ I. Chimie générale.
COUSIN, ✱, ☼ I. Chimie analytique.
SOUÈGES, ☼ I. Micrographie.
LEROUX, ☼ I. Physique.
DEVAL, ☼ A. Microbiologie.
FRANÇOIS, ☼ I. Travaux généraux de 4^e année.
Bibliothécaire en Chef : M. BARRAU-DIHIGO, ☼ I.



A

M. le Professeur BOUGAULT

PROFESSEUR À LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

Respectueux hommage.

A

M. E. LUCE

PHARMACIEN DES HOPITAUX DE PARIS

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

Témoignage de profond attachement.

THÈSE.

DE L'ACTION DU XANTHYDROL

SUR LA

SEMICARBAZIDE

et quelques uns de ses dérivés

Dosage de quelques Semicarbazides par l'iode en présence
d'acétate de soude.

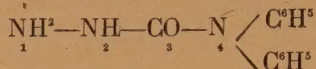
INTRODUCTION.

M. Fosse ayant signalé ⁽¹⁾ que le xanthydrol se combine à la semicarbazide $\text{NH}_2\text{—NH—CO—NH}_2$, en donnant un dérivé monoxanthylé, il m'a paru intéressant d'étudier l'action du xanthydrool sur les dérivés de la semicarbazide, c'est-à-dire les semicarbazides substitués et les semicarbazones.

M. Fosse a indiqué seulement la formule globale de la monoxanthylsemicarbazide sans spécifier en quelle position se fixe le groupe xanthyle. On pouvait cependant penser que la fixation du groupe xanthyle a lieu en position (4) sur l'azote de la fonction amide, comme cela a lieu avec l'urée, et que dans le cas où cette fonction amide se trouve bloquée il n'y a pas fixation du xanthydrol.

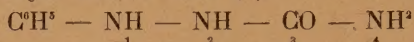
(¹) Bull. Soc. Chim. t. 35 p. 1005. — 1906.

Cependant contre cette hypothèse, j'ai réussi à préparer un dérivé monoxanthylé avec la phénylsemicarbazide (4-4')



dont l'azote en position (4) est bloqué par deux groupements phényle. C'est donc que dans ce cas le xanthydrol se fixe sur un autre azote en position (1) ou (2).

Avec la phénylsemicarbazide (1)



j'ai obtenu deux dérivés xanthylés un *mono* et un *di*.

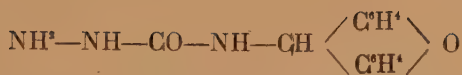
En admettant que dans le dérivé monoxanthylé, le groupe xanthyle se fixe en position (4), il faut que dans le dérivé dixanthylé, le second groupe xanthyle se fixe ailleurs, soit en (1), soit en (2), Adriani ⁽¹⁾ ayant démontré que jamais plus d'un atome de xanthydrol ne se substitue à l'hydrogène d'un groupement NH².

Ces résultats m'ont donné à penser que comme la phénylsemicarbazide (1), la semicarbazide pouvait fixer deux molécules de xanthydrol et cette hypothèse s'est trouvée justifiée, car j'ai réussi à préparer outre le dérivé monoxanthylé de la semicarbazide déjà obtenu par M. Fosse, un dérivé dixanthylé, en faisant réagir deux molécules au moins de xanthydrol avec une molécule de semicarbazide.

Il était intéressant de savoir sur quels azotes de la semicarbazide se fixent les deux molécules de xanthydrol; autrement dit, d'établir la constitution de la monoxanthyl et de la dixanthylsemicarbazide et par le fait même, des dérivés xanthylés des semicarbazides substituées et des semicarbazones.

Grâce à l'étude comparée de ces différents dérivés xanthylés, j'ai pu établir que la fixation du premier groupe xanthyle a lieu en position (4) sur l'azote de la fonction amide pour donner un corps dont la constitution est la suivante :

(¹) **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, t. 35, p. 180, 183.



Le second groupe xanthyle se fixe ensuite en position (1) du groupement hydrazinique, la dioxanthylsemicarbazide ayant la constitution suivante :



Ce fait était intéressant à connaître car les hydrazines ne réagissant pas avec le xanthidrol la présence du carboxyle auquel est lié le groupement hydrazinique dans la semicarbazide semble provoquer la réaction de ce groupement avec le xanthidrol. Ceci m'a été confirmé par l'obtention d'un dérivé monoxanthylé avec la benzoylhydrazine $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{NH} - \text{NH}^2$, alors que la phénylhydrazine ne réagit pas.

Avec la monoxanthylsemicarbazide, dont la fonction hydrazine est restée libre, j'ai obtenu facilement des monoxanthylsemicarbones par combinaison avec l'aldéhyde benzoiqne ou avec l'acétone.

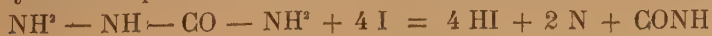
De plus, j'ai préparé inversement ces mêmes monoxanthylsemicarbazones en faisant réagir le xanthidrol sur la benzalsemicarbazone ou l'acétone semicarbazone.

Par contre, je n'ai pas obtenu de combinaison en faisant réagir les aldéhydes ou les cétones avec la dioxanthylsemicarbazide dont la fonction hydrazine est bloquée par un groupe xanthyle.

Au cours de ce travail, j'ai eu l'occasion de vérifier le degré de pureté de l'hydrate d'hydrazine et de la semicarbazone en dosant ces corps par l'iode en présence d'acétate de soude. L'iode réagit avec l'hydrazine suivant la réaction



La semicarbazide réagit avec l'iode comme le ferait l'hydrazine qu'elle contient, c'est-à-dire suivant la réaction



On voit que dans ces deux réactions, il y a mise en liberté de deux atomes d'azote de l'hydrazine avec formation de quatre molécules d'acide iodhydrique. En présence d'acétate de soude la réaction est rigoureusement quantitative et l'on peut doser l'hydrate d'hydrazine et la semicarbazide, soit d'après la quantité d'iode que ces corps ont consommé, soit en mesurant le volume d'azote qui s'est dégagé sous l'influence d'un excès d'iode. Ces deux procédés de dosage donnent des résultats identiques.

J'ai pensé à appliquer le dosage par l'iode à la phénylsemicarbazide (1). L'iode agit d'une façon tout à fait différente sur ce corps. Il ne se produit pas de dégagement d'azote, mais une oxydation qui donne naissance à un composé azoïque déjà connu, l'amide phénylazocarbonique, suivant la réaction :



Ce dernier corps fixe ensuite de l'iode pour donner un composé d'addition iodé complexe dont je n'ai pu déterminer la constitution. Il cède entièrement son iode à l'hypo-sulfite de soude, ce qui m'a permis d'appliquer au dosage de la phénylsemicarbazide, la réaction ci-dessus sans être gêné par la formation de ce composé iodé qu'on peut redissoudre dans un excès d'hypo-sulfite.

En opérant le dosage en présence d'acétate de soude, j'ai obtenu des résultats exacts.

J'exposerai ce travail dans l'ordre suivant :

- I. — *Préparation des différents corps utilisés dans ce travail : Hydrate d'hydrazine, semicarbazide, semicarbazides substituées, semicarbazones, benzoylhydrazine.*
- II. — *Dosage de l'hydrate d'hydrazine, de la semicarbazide et de la phénylsemicarbazide (1) par l'iode en présence d'acétate de soude.*

III. — Action du xanthydroï sur la semicarbazide, les semicarbazides substituées, les semicarbazones, la benzoylhydrazine, etc.

Première partie : *Préparation et étude des dérivés xanthylés.*

Deuxième partie : *Etude de la constitution des dérivés xanthylés.*

Conclusions.

Avant d'aborder dans ses détails l'exposé de ce travail, je tiens à remercier ceux qui m'ont facilité son accomplissement.

A Monsieur le Professeur Bougault qui, tout en me guidant de ses avis éclairés m'a laissé une grande liberté de travail que j'ai beaucoup appréciée, j'exprime ma profonde reconnaissance.

A Monsieur E. Luce, Pharmacien des Hôpitaux, qui n'a cessé de s'intéresser à mes recherches et m'a prodigué sans compter ses conseils, ses encouragements et sa bienveillante sympathie, j'offre l'expression de mon sincère attachement.



CHAPITRE PREMIER

Préparation des Corps suivants :

Hydrate d'hydrazine.

Semicarbazide.

Phénylsemicarbazide (4).

Diphénylsemicarbazide (4-4').

Diphénylsemicarbazide (1-4).

Benzalsemicarbazone.

Acétone-semicarbazone.

Benzoylhydrazine.

Je n'ai pas préparé la phénylsemicarbazide (1) dont les dérivés xanthylés seront cependant étudiés. Ce corps existe en effet dans le commerce sous le nom de cryogénine et je me suis contenté de vérifier sa pureté en le dosant par l'Iode. (*)

Préparation de l'Hydrate d'hydrazine.

J'ai suivi le procédé indiqué par Freundler qui m'a donné de très bons résultats :

100 gr. de sulfate d'hydrazine sont dissous à chaud dans le minimum d'eau nécessaire (125 cm³ environ) avec du carbonate de potassium, 53 gr.

On refroidit rapidement, puis on essore et on lave à la trempe avec un peu d'eau, le sulfate de potasse déposé.

Le liquide est versé dans une solution d'alcoolate de soude (17 gr. 50 de sodium, 500 cm³ d'alcool à 90°). On chauffe une heure à l'ébullition, on refroidit rapidement et on essore le sulfate de soude qui s'est déposé et qu'on lave à l'alcool. On distille l'alcool au bain-marie, puis on frac-

(*) Voir Chapitre II de ce Travail.

tionne le résidu à feu nu. On recueille à part les fractions passant à 105°-117° et 117°-120°. Cette dernière fraction constitue l'hydrate d'hydrazine fumant. La fraction 105°-117° soumise à un nouveau fractionnement, fournit encore un peu de produit pur passant à 117°-120°. J'ai obtenu le rendement indiqué par Freundler, soit 35 gr. d'hydrate d'hydrazine.

L'hydrate d'hydrazine servira à préparer la phénylsemicarbazide (4), la diphenylsemicarbazide (4-4') et la benzoylhydrazine.

Préparation de la Semicarbazide.

Le mode de préparation de ce corps par Bouveault et Locquin ⁽¹⁾ m'a donné de très bon résultats. Il est basé sur l'action du sulfate d'hydrazine et de potassium sur l'isocyanate de potassium suivant la réaction :



Dans un ballon de 500 cm³ on introduit 26 gr. de sulfate d'hydrazine et 100 cm³ d'eau pour faire dissoudre. On chauffe au bain-marie et on ajoute par petites portions 15 gr. de carbonate de potassium pur et sec, on refroidit ensuite énergiquement et l'on ajoute en 3 ou 4 fois, 17 gr. d'isocyanate de potassium fraîchement préparé en évitant tout échauffement.

On abandonne ensuite le mélange pendant douze à quinze heures et on l'additionne de 300 cm³ d'alcool. Le sulfate de potasse précipite complètement; on l'essore et on le lave avec de l'alcool à 80°. Les liqueurs sont distillées à siccité dans le vide en chauffant au bain-marie. Le résidu est ensuite épuisé par 200 cm³, puis par 100 cm³ et enfin par 50 cm³ d'alcool absolu bouillant. On filtre ces solutions à chaud et elles abandonnent par refroidissement de la semi-

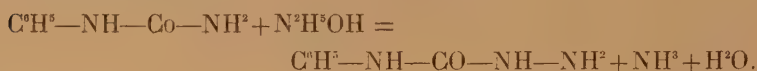
(¹) Bull. Soc. Chim. (3), 33, 162.

carbazide pure, qu'on essore, qu'on lave avec un peu d'alcool et qu'on sèche dans le vide.

J'ai obtenu près de 11 gr. 50 de semicarbazide fondant à 96° qui ont été conservés par portions d'environ 1 gr. dans de petits tubes scellés.

Préparation de la Phénylsemicarbazide (4).

J'ai suivi l'un des modes de préparation indiqués par Burkhart ⁽¹⁾, utilisant l'action de l'hydrate d'hydrazine sur la monophénylurée suivant la réaction :



27 gr. 20 de monophénylurée sont chauffés à l'ébullition 12 heures au réfrigérant à reflux, après avoir été dissous dans une faible quantité d'alcool absolu et additionnés de 10 gr. d'hydrate d'hydrazine pur.

On transvase le liquide chaud dans une capsule de porcelaine et on fait évaporer l'alcool au bain-marie jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagements d'ammoniaque. Par refroidissement le liquide se prend en une masse cristalline qu'on dissout dans 200 cm³ d'eau à 60°. On filtre sur un entonnoir à filtration chaude et après 24 heures, on essore le précipité cristallin et on le sèche dans le vide sulfurique. Il est pesé, dissout dans l'alcool absolu. On ajoute la quantité d'acide chlorhydrique calculée, pour faire la chlorhydrate de semicarbazide et de l'éther jusqu'à léger trouble. Après 24 heures de repos on essore le chlorhydrate de semicarbazide, on le dissout dans une faible quantité d'eau et on ajoute la quantité calculée de soude pour précipiter la phénylsemicarbazide libre, qu'on essore et lave à plusieurs reprises avec de l'eau. On a ainsi le corps pur.

J'ai employé ce procédé de purification après maints essais infructueux de cristallisation dans l'eau comme l'in-

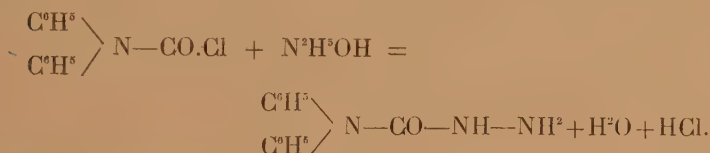
(¹) *Journal für Praktische Chemie*, t. 58, p. 208-220.

dique Burkhart ou je n'avais jamais pu obtenir un produit fondant au-dessus de 105°.

La phénylsemicarbazide (4) fond à 124°5-125° en tube capillaire, alors que Burkhart indique 122°.

Préparation de la Diphénylsemicarbazide (4-4').

Ce corps a été préparé par Toschi (1) en faisant réagir l'hydrate d'hydrazine avec le chlorure de diphénylurée. La réaction est la suivante :



J'ai d'abord préparé le chlorure de diphénylurée d'après le procédé de H. Erdmann et P. Hurt (2) qui consiste à faire agir le phosgène pur sur la diphénylamine en solution chloroformique et en présence de pyridine anhydre à zéro degrés.

On provoque la cristallisation en ajoutant un excès d'alcool et par recristallisation dans l'alcool on obtient le corps pur fondant à 84°. Il faut au moins trois cristallisations successives pour obtenir un corps n'ayant plus d'odeur de pyridine.

Pour préparer la diphénylsemicarbazide (4-4') on dissout 4 gr. de chlorure de diphénylurée dans 60 cm³ d'alcool à 95°. On ajoute 1 gr. d'hydrate d'hydrazine puis 20 cm³ d'eau. Il se sépare peu à peu une substance cristalline incolore qui par recristallisation dans l'alcool donne de larges prismes splendides, fusibles à 154°.

Préparation de la Diphénylsemicarbazide (1-4)

J'ai suivi le mode de préparation de Skurmer et Ruhemann (3), basé sur la réaction de la phénylhydrazine avec la

(1) *Gazetta chem. Italiana*, t. 44 p. 443.

(2) *J. für Pr. Ch.*, t. 26, p. 7.

(3) *Chemical society*, t. 52, p. 552.

monophénylurée.



On chauffe quantités égales de phénylhydrazine et de monophénylurée dans un ballon relié à un réfrigérant à reflux jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'ammoniaque. Par refroidissement on obtient un produit solide qu'on triture au mortier avec de l'éther pour enlever l'excès de phénylhydrazine. On fait bouillir dans l'eau et le résidu insoluble est purifié par cristallisation dans l'alcool. La diphénylsemicarbazide (1-4) fond à 170°-171°.

Préparation de la Benzalsemicarbazone.

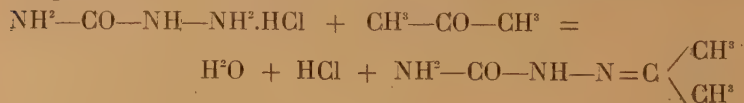
Ce corps a été préparé par Curtius et Heidenreich ⁽¹⁾ en faisant réagir la semicarbazide ou son chlorhydrate sur l'aldéhyde benzoïque, la réaction étant la suivante :



On introduit dans une fiole à fond plat 11 gr. 50 de Chl. de semicarbazide, 13 gr. d'acétate de soude et 25 cm³ d'eau. On ajoute une solution de 10 gr. 80 d'aldéhyde benzoïque dans 60 cm³ d'alcool à 95°. On chauffe quelques minutes au bain marie et l'on verse la liqueur dans 200 cm³ d'eau. La semicarbazone cristallise. On la recueille, on l'essore et on la purifie par recristallisation dans l'alcool bouillant. Elle fond à 214°.

Préparation de la semicarbazone de l'acétone.

Le corps a été préparé par J. Thiele et Stange ⁽²⁾ en faisant agir le chlorhydrate de semicarbazide sur l'acétone en présence d'acétate de soude suivant la réaction :



⁽¹⁾ J. für Praktische chem. 52, 466.

⁽²⁾ D. Chem. G., 27, 32; Ann. Chem. 283, 19.

On introduit dans une fiole à fond plat, 11 gr. de chlorhydrate de semicarbazide, 13 gr. d'acétate de soude et 25 cm³ d'eau. Lorsque la dissolution est complète on ajoute 5 gr. d'acétone. La combinaison s'effectue de suite et la semicarbazone se précipite sous forme de paillettes blanches, qui sont essorées après quelques heures, lavées à l'eau et purifiées par cristallisation dans l'alcool bouillant. Elles sont fusibles à 186-187°.

Préparation de la Benzoylhydrazine.

J'ai suivi le mode de préparation de Struve ⁽¹⁾, qui m'a donné des résultats très satisfaisants. Il consiste à faire réagir l'hydrate d'hydrazine sur l'éther benzoïque suivant la réaction théorique :



Il est nécessaire d'employer un excès d'hydrate d'hydrazine, soit une molécule et demi pour une molécule d'éther benzoïque.

On ajoute peu à peu 15 gr. d'éther benzoïque à 7 gr. d'hydrate d'hydrazine contenus dans un ballon relié au réfrigérant à reflux et chauffé au bain-marie bouillant. Lorsque tout l'éther benzoïque est dissout, grâce à la formation d'alcool, on chauffe encore une heure.

Par refroidissement le liquide se prend en une masse cristalline qui est lavée à l'alcool, puis à l'éther. Ces liquides de lavages filtrés sont concentrés à un petit volume et chauffés plusieurs heures au réfrigérant ascendant. On obtient par refroidissement une nouvelle quantité de benzoylhydrazine. Après trois ou quatre répétitions de ce traitement, l'auteur a obtenu 90 0/0 du rendement théorique. Je me suis contenté des deux opérations indiquées plus haut et j'ai obtenu environ 10 gr. de benzoylhydrazine, ce qui correspond à un rendement de 75 0/0 environ.

On purifie le corps par cristallisation dans l'eau bouillante. Il se présente en tablettes incolores à éclat argentique fondant à 112° 5.

(¹) J. f. prakt. Chem. (2), 50, 295.

CHAPITRE II

Dosage de l'hydrate d'hydrazine, de la semicarbazide et de la phenylsemicarbazide (1) par l'iode en présence d'acétate de soude.

Action de l'iode sur l'hydrate d'hydrazine.

Curtius et Schulz (1) ont étudié les premiers l'action de l'iode sur l'hydrate d'hydrazine, et ont obtenu notamment le diiodhydrate trihydrazinique $(N^2H^4)^3 (HI)^2$, en ajoutant à une solution alcoolique d'hydrate d'hydrazine, de l'iode, seulement jusqu'à séparation abondante de cristaux blancs.

Mais si l'on opère en présence de bicarbonates alcalins, l'action de l'iode est différente, l'acide iodhydrique donnant des sels alcalins et il y a mise en liberté de tout l'azote de l'hydrazine suivant la réaction :



C'est la réaction qu'a utilisé Stolle (2) pour le dosage de l'hydrazine à l'état d'hydrate ou de sel par une solution titrée d'iode en présence d'un bicarbonate alcalin. Il en est de même en présence d'acétate de soude.

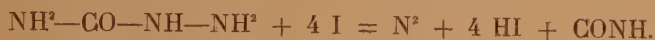
Action de l'iode sur la semicarbazide.

Si l'on fait agir un excès d'iode sur une quantité connue de semicarbazide, en présence d'acétate de soude, il se produit un dégagement d'azote qui correspond exactement à deux atomes sur les trois que contient la semicarbazide, c'est-à-dire que la semicarbazide réagit avec l'iode comme le ferait l'hydrazine qu'elle contient. L'iode consommé est exactement égal à quatre atomes, transformés en acide iodhydrique, communiquant une acidité correspondante à la liqueur.

(1) J. für Praktische Chemie t. 42, p. 450, (1890).

(2) Stolle, J. für Praktische Chemie, t. 66, p. 322, (1902).

Il ne se produit pas de dégagement de CO^2 , la réaction semble donc se passer de la façon suivante :



Action de l'iode sur la phénylsemicarbazide.

La substitution en position (1) d'un groupe phényl à un H dans la semi-carbazide modifie complètement sa manière d'être vis-à-vis de l'iode. On n'observe pas de dégagement d'azote et l'action oxydante de l'iode aboutit à l'enlèvement de 2 H pour donner d'abord un composé de formule :



déjà obtenu par d'autres voies et connu sous le nom d'amide phénylazocarbonique.

Ce corps en présence d'un excès d'iode fournit ensuite un composé d'addition iodé plus complexe et bien cristallisé, mais instable, auquel nous n'avons pu attribuer de formule définitive; il cède facilement son iode à l'hyposulfite de soude avec retour à l'amide phénylazocarbonique.

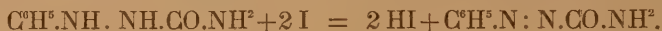
J'ai été conduit à cette conclusion par les observations suivantes : Quand on ajoute à 100 cm^3 de solution aqueuse saturée de phénylsemicarbazide, additionnée de 5 gr. d'acétate de soude, une solution concentrée d'iode (3 gr. d'iode + 10 gr. KI + 20 cm^3 eau), il se forme au bout d'un temps très court un précipité abondant. Ce précipité de couleur bronzée présente au microscope un aspect cristallin très net en-aiguilles; c'est le composé iodé d'addition de l'amide phénylazocarbonique. Il est difficile à obtenir pur car tous les dissolvants de l'iode (eau, alcool, éther, chloroforme, benzène, etc.) le dissocient; même l'eau à l'ébullition en chasse l'iode avec facilité.

J'ai pu y doser l'iode de façon approximative en essorant ce corps sans le laver, et en le dissolvant dans l'hyposulfite après l'avoir desséché dans le vide. L'hyposulfite absorbant tout l'iode, le dosage de l'hyposulfite non combiné nous a permis d'en déduire l'iode absorbé. J'ai trouvé ainsi une

proportion d'iode variant entre 38 gr. 10 et 39 gr. 26 pour cent grammes du dérivé iodé, proportion qui correspond à moins d'un atome d'iode pour une molécule d'amide phénylazocarbonique.

J'ai ensuite dosé l'iode non combiné dans le liquide de précipitation après séparation du dérivé iodé, j'en ai déduit l'iode combiné et j'ai trouvé 248 gr. à 252 gr. pour 100 gr. de phénylsemicarbazide, proportion qui correspond à un peu moins de trois atomes d'iode absorbés par une molécule de phénylsemicarbazide entrée en réaction.

Sur ces trois atomes, un seul s'est combiné. Les deux autres ont été employés à l'oxydation de la phénylsemicarbazide en amide phénylazocarbonique, et, par suite, transformés en acide iodhydrique, suivant la réaction :



Puis un excès d'iode se fixe sur l'azoïque formé pour donner un dérivé iodé d'addition instable qui perd son iode par l'action de l'hyposulfite de soude. Il reste une solution orangée, qui, suffisamment concentrée, laisse déposer des cristaux de même couleur. Ces cristaux sont stables et peuvent recristalliser dans l'alcool. Il fondent à 114°.

Pour vérifier la nature de ce composé, qui doit être l'amide phénylazocarbonique



j'ai préparé le même corps en suivant le mode opératoire décrit par Thiele ⁽¹⁾, basé sur l'oxydation de la phénylsemicarbazide par le permanganate de potassium en présence de sulfate de magnésie. Le composé ainsi obtenu fondait à 114° et s'identifiait avec celui que j'ai obtenu par l'action de l'iode en présence d'acétate de soude. En particulier, j'ai vérifié que les deux, fondant isolément à 114°, conservent le même point de fusion après leur mélange.

J'en conclus que le corps orangé dérivant de l'oxydation à froid de la phénylsemicarbazide par l'iode est bien l'amide phénylazocarbonique.

(1) Ber. d. d. Chm., Gesell., XXXVIII, p. 2599.

Manipulations pratiques.

Les réactions étudiées ci-dessus sont rigoureusement quantitatives et permettent de doser avec précision tant l'hydrate d'hydrazine, les sels d'hydrazine, la semicarbazide et ses sels, que la phénylsemicarbazide (1).

Avec les deux premiers corps on peut, soit doser l'iode entrée en réaction, soit mesurer le volume d'azote dégagé, ces deux procédés aussi exacts se contrôlant l'un l'autre.

Dosage de l'hydrate d'hydrazine.

1° *Par titrimétrie.* 0 gr. 500 d'hydrate d'hydrazine sont dilués à 100 cm³ avec de l'eau dans un ballon jaugé. A 10 cm³ de cette solution correspondant à 0 gr. 05 d'hydrate d'hydrazine, on ajoute 5 cm³ d'une solution au cinquième d'acétate de soude et 50 cm³ d'iode $\frac{N}{10}$. On laisse en contact deux minutes. Après ce temps, on titre l'excès d'iode par l'hyposulfite décimal, en présence d'empois d'amidon.

Soit n cm³ d'hyposulfite $\frac{N}{10}$ employé, 50 — n représente l'iode $\frac{N}{10}$ entré en réaction. Le calcul se fait en comptant quatre atomes d'iode (508) pour une molécule (50) d'hydrate d'hydrazine.

2° *Par gazométrie.*

On opère avec un uréomètre d'Yvon sur la cuve à mercure, comme pour un dosage d'urée par l'hypobromite. A 5 cm³ de la solution d'hydrate d'hydrazine au 1/200^e faite précédemment, on ajoute 5 cm³ d'une solution au cinquième d'acétate de soude. On fait couler dans la partie inférieure de l'uréomètre. On lave avec le minimum d'eau et on ajoute dans la partie supérieure 5 cm³ de solution concentrée d'iode (3 gr. iode + 10 gr. KI + 20 cm³ eau). On laisse couler la solution d'iode à la partie inférieure, en ouvrant le robinet. On observe un dégagement gazeux abondant. Quand ce dégagement est complètement terminé, on transporte l'uréomètre sur la cuve à eau. On laisse

le gaz prendre la température ambiante et on en mesure le volume. On en déduit facilement le poids d'azote, d'après les tables établies à cet effet, suivant la température et la fusion. Le calcul se fait en comptant deux atomes d'azote (28) par une molécule (50) d'hydrate d'hydrazine.

Les résultats obtenus par ces deux procédés, titrimétrique et gazométrique, sont absolument concordants.

Dosage de la semicarbazide.

On opère exactement de la même façon que pour l'hydrate d'hydrazine. Il est absolument indispensable d'opérer en présence d'un excès d'iode, car si l'on ajoutait l'iode petit à petit, il se formerait un précipité d'hydrazidicarbonamide. La réaction ne serait plus la même et les résultats inexacts.

Il se dégage seulement deux atomes d'azote sur les trois que renferme la semicarbazide. J'ai vérifié qu'il ne se dégageait pas de CO^2 en ajoutant un excès de lessive de soude après le dégagement gazeux. Il n'y a eu aucune absorption de gaz. La réaction est donc bien la suivante :



Avec les sels de semicarbazide tels que le chlorhydrate, la réaction est la même, à condition d'opérer toujours en présence d'acétate de soude.

Les dosages titrimétrique et gazométrique m'ont donné des résultats concordants comme on peut en juger par les chiffres qui suivent :

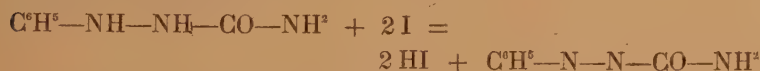
Dosage n° 1	0 gr. 050 de semicarbazide ont consommé	26 cm ^s 6 d'Iode	$\frac{\text{N}}{10}$
» n° 2	0 gr. 050	» » » 26 cm ^s 7	»
» n° 3	0 gr. 100 de Chl. de semicarbazide	» » » 35 cm ^s 8	»
Dosage n° 1 ^{bis}	0 gr. 050 de semicarbazide est dégagé	15 cm ^s 9 d'azote	t=16° P=758 ^{m.m}
» n° 2 ^{bis}	0 gr. 050	» » » 15 cm ^s 7	» » »
» n° 3 ^{bis}	0 gr. 100 de Chl. de semicarbazide	» » » 21 cm ^s 2	» » »

Ce qui correspond aux résultats suivants :

Dosage n° 1	Semicarbazide	retrouvée	= 0 gr. 0498	soit une erreur de	0,4 %
» n° 2	»	»	= 0 gr. 0500	»	0 %
» n° 3	Chl. de Semicarbazide	»	= 0 gr. 0997	»	0,6 %
Dosage n° 1 ^{bis}	Semicarbazide	»	= 0 gr. 0498	»	0,4 %
» n° 2 ^{bis}	»	»	= 0 gr. 0492	»	1,6 %
» n° 3 ^{bis}	Chl. de Semicarbazide	»	= 0 gr. 0991	»	0,9 %

Dosage de la phénylsemicarbazide (I).

Il est basé comme je l'ai expliqué précédemment sur la réaction suivante :



Il suffit d'ajouter un excès connu d'iode, et de titrer cet excès par l'hyposulfite de soude. Pour obvier à l'inconvénient que présente la formation au sein de la liqueur du composé iodé de l'amide phénylazocarbonique, on est obligé une fois la réaction terminée, de décolorer complètement la liqueur par un excès d'hyposulfite de soude et de titrer cet excès par l'iode.

Voici le détail d'une opération :

0 gr. 200 de phénylsemicarbazide sont dissous dans 10 cm³ d'alcool, avec 1 gr. acétate de soude. On ajoute 50 cm³ d'iode $\frac{\text{N}}{10}$. On laisse en contact dix minutes. Après ce temps, on ajoute 50 cm³ d'hyposulfite de soude $\frac{\text{N}}{10}$ et on titre par l'iode décimal en présence d'empois d'amidon, l'excès d'hyposulfite correspondant à l'iode disparu à l'état d'acide iodhydrique. [L'empois d'amidon est indispensable, la solution restant jaune par suite de la formation de l'amide phénylazocarbonique.]

Soit n cm³ d'iode $\frac{\text{N}}{10}$ employé. Le calcul se fait en comptant 2 atomes d'iode (254) pour une molécule (151) de phénylsemicarbazide.

J'ai trouvé ainsi en partant de 0 gr. 200 de phénylsemicarbazide des chiffres variant entre 0 gr. 200 et 0 gr. 199.



CHAPITRE III

Action du Xanthydrol sur la Semicarbazide les Semicarbazides substituées, les Semicarbazones et la Benzoylhydrazine.

PREMIÈRE PARTIE

Préparation et Etude des Dérivés Xanthylés

Au début de cette première partie, consacrée uniquement aux manipulations pratiques, j'exposerai en détail la préparation du xanthydrol, produit qu'on trouve facilement dans le commerce, mais à un prix élevé et le plus souvent assez altéré quand il n'est pas de fabrication récente.

Pour ces deux raisons, j'ai préféré préparer moi-même le xanthydrol qui m'était nécessaire.

Préparation du Xanthydrol.

Le mode de préparation suivi a été celui donné par Adriani ⁽¹⁾ qui consiste à réduire la xanthone par le zinc en poudre et la soude en milieu alcoolique.

La xanthone a été préparée d'abord selon le procédé de Græbe ⁽²⁾ qui est le suivant :

On distille 200 gr. de salol dans un ballon à fond rond et à tubulure latérale, auquel on a adopté un thermomètre au niveau de la tubulure. On chauffe au bain de sable, on recueille d'abord 90 gr. d'acide phénique passant vers 200°, puis on adapte la tubulure latérale à une fiole conique reliée à la trompe à vide et on pousse la distillation. Le thermomètre monte rapidement à 320° avec un

⁽¹⁾ Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas, t. 35, p. 180.

⁽²⁾ Liebig's annalen, t. CCLIV, p. 280, 1889.

vide partiel et il passe à cette température environ 60 gr. de xanthone brute que l'on purifie par recristallisation dans le benzène. On obtient ainsi 45 gr. de corps pur fondant à 174°.

Pour préparer le xanthydrol, on dissout à chaud 30 gr. de xanthone dans 800 cm³ d'alcool à 95° additionnés de 100 gr. de soude caustique. On ajoute peu à peu 15 gr. de poudre de zinc jusqu'à ce que la liqueur devienne bleue, puis décolorée, ne se recolor plus en bleu. On laisse 3 heures en repos et on filtre dans un litre d'eau distillée. Le xanthydrol précipite et après 24 heures, on le recueille par filtration et essorage sur un entonnoir de buchner.

On le sèche dans le vide sulfurique.

Le xanthydrol obtenu ainsi fond à 125°-126° et est suffisamment pur. Le rendement est de 25 gr.

La préparation générale des dérivés xanthylés qui seront étudiés ci-après consiste à faire agir à froid une solution alcoolique de xanthydrol sur le corps — semicarbazide ou autre — dont on veut obtenir le dérivé xanthylé, ce corps étant généralement en solution alcoolique ou acétique. On opère en milieu acide acétique, ce qui facilite grandement la réaction.

Suivant la proportion de xanthydrol entrant en réaction, on obtient avec les corps tels que la semicarbazide et la phénylsemicarbazide (1), des dérivés mono ou dixanthylés. Les autres semicarbazides substituées, les semicarbazones, et la benzoylhydrazine ne donnent que des dérivés monoxanthylés.

I. — Dérivés xanthylés de la semicarbazide.

A) Monoxanthylsemicarbazide.



Préparation. — A une solution de 0 gr. 40 de semicarbazide dans 5 cm³ d'alcool à 90° on ajoute à la température du

(1) Afin de faciliter la compréhension de cette partie expérimentale, j'ai cru bon de faire précéder la préparation de chaque dérivé xanthylé de sa formule de constitution, quoique cette formule ne puisse lui être définitivement attribuée qu'après les considérations théoriques de la seconde partie de ce chapitre.

laboratoire une solution de 1 gr. de xanthidrol dans 10 cm³ d'alcool absolu et 2 cm³ d'acide acétique. Au bout de une à deux heures il se forme un précipité cristallin en houppes qui augmente rapidement. Après 24 heures on l'essore et on le lave avec un peu d'alcool.

Par recristallisation dans l'alcool chaud on obtient le corps cristallisé en aiguilles prismatiques fusibles en tube capillaire à 170°-171°.

On peut le préparer également en partant du chlorhydrate de semicarbazide la précipitation du dérivé xanthylé est beaucoup plus longue et demande quelques jours.

La monoxanthylsemicarbazide est insoluble dans l'eau, l'éther ordinaire et l'éther de pétrole, un peu soluble dans l'alcool froid, le benzène et l'acétone. Beaucoup plus soluble dans l'alcool, l'acétone et l'acide acétique bouillants.

Elle donne avec l'acide sulfurique une belle fluorescence verte et avec l'acide chlorhydrique une coloration jaune vif.

Elle se combine avec les aldéhydes et les cétones en donnant des monoxanthylsemicarbazones et avec le xanthidrol pour donner la dixanthylsemicarbazide.

Elle fournit à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai = 0,1456	CO ² = 0,3527	H ² O = 0,0720
II. " " = 0,1802	CO ² = 0,4330	H ² O = 0,0955
III. " " = 0,1032	N _{18—757} = 14 cm ³ 7	
IV. " " = 0,1220	N _{19—754} = 17 cm ³ 2	

Soit en centièmes :

	I	II	III	IV	Calculé pour C ¹⁴ H ¹² O ² N ³
C.	66,06	65,53	»	»	65,88
H	5,49	5,29	»	»	5,09
N	»	»	16,63	16,35	16,47

B) *Dixanthylsemicarbazide.*



Préparation n° 1. — A une solution de 0 gr. 30 de semicarbazide dans 5 cm³ d'alcool à 90° on ajoute une solution de 2 gr. de xanthidrol dans 20 cm³ d'alcool absolu et 4 cm³ d'acide acétique. Au bout de une à deux heures il se forme un précipité cristallin qui augmente peu à peu. Après 24 heures, le précipité est essoré et lavé avec un peu d'alcool. On le purifie par cristallisation dans l'alcool chaud.

Préparation n° 2. — On part de la monoxanthylsemicarbazide dont 0 gr. 50 en solution dans 20 cm³ d'alcool bouillant sont additionnés de 0 gr. 40 de xanthidrol et 2 cm³ d'acide acétique. Par refroidissement la dixanthylsemicarbazide précipite et est purifiée comme précédemment.

Elle cristallise en aiguilles groupées en houpes et fond à 184°-185° en tube capillaire. Elle est insoluble dans l'eau, l'éther ordinaire et l'éther de pétrole, très peu soluble dans l'alcool froid, beaucoup plus soluble dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique à chaud.

Elle donne avec l'acide sulfurique une fluorescence verte et avec l'acide chlorhydrique une coloration jaune vif.

La dixanthylsemicarbazide ne se combine pas avec les aldéhydes ou les cétones; elle est également sans action sur le xanthidrol.

Elle donne à l'analyse les résultats suivants :

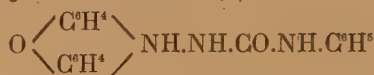
I. Prise d'essai = 0,1960		CO ² = 0,5367	H ² O = 0,0957
II. » » = 0,1601		CO ² = 0,4381	H ² O = 0,0746
III. » » = 0,1632		N _{19 — 760}	= 13 cm ³ 2
IV. » » = 0,1130		N _{16 — 758}	= 9 cm ³ 3

Soit en centièmes :

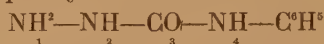
	I	II	III	IV	Calculé pour C ²⁷ H ²¹ O ³ N ³
C.	74,68	74,62	»	»	74,48
H.	5,42	5,17	»	»	4,82
N.	»	»	9,52	9,69	9,6

II. — Dérivés xanthylés des semicarbazides substituées.

Xanthylphénylsemicarbazide (4).



On part de la phénylsemicarbazide substituée en (4).



Préparation. — A une solution de 0 gr. 40 de phénylsemicarbazide (4) dans 2 cm³ d'acide acétique on ajoute une solution de 0 gr. 55 de xanthidrol dans 6 cm³ d'alcool absolu. Il se forme presque immédiatement un précipité cristallin qui, après six heures est essoré et lavé plusieurs fois avec un peu d'alcool chaud.

Ce corps se présente sous forme de petits prismes hexagonaux fusibles à 210°-211° en tube capillaire. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, l'acétone, même à chaud. Soluble dans l'acide acétique froid et surtout chaud.

Il donne avec l'acide sulfurique une fluorescence verte et avec l'acide chlorhydrique une coloration jaune vif.

Il fournit à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai = 0,2038		CO ² = 0,5455 H ² O = 0,0990
II. " " = 0,1864		CO ² = 0,4968 H ² O — 0,0873
III. " " = 0,1233		N _{22 — 762} = 13 cm ³ 2
IV. " " = 0,0864		N _{20 — 756} = 9 cm ³ 4

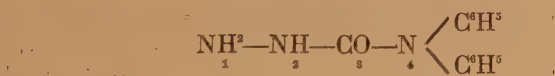
Soit en centièmes :

	I	II	III	IV	Calculé pour C ²⁰ H ¹⁷ O ² N ³
C.	72,99	72,68	»	»	72,50
H.	5,39	5,20	»	»	5,13
N.	»	»	12,41	12,62	12,68

Xanthyldiphénylsemicarbazide (4-4').



On part de la diphénylsemicarbazide substituée en 4-4'.



Préparation. — A une solution de 0 gr. 45 de diphénylsemicarbazide (4-4') dans 2 cm³ d'acide acétique on ajoute une solution de 0 gr. 40 de xanthydril dans 5 cm³ d'alcool absolu.

Il se forme au bout d'une dizaine d'heures un précipité en belles aiguilles réunies en houppes. Après 48 heures on l'essore et on le fait recristalliser dans l'alcool pour le purifier.

La xanthyldiphénylsemicarbazide (4-4') fond à 153°-154° comme la diphénylsemicarbazide dont on est parti, mais le mélange de ces deux corps commence à fondre vers 125°.

Elle est insoluble dans l'eau, l'éther ordinaire et l'éther de pétrole, légèrement soluble dans l'alcool et le benzène à froid et beaucoup plus soluble dans l'alcool et l'acide acétique à chaud et l'acétone même à froid.

Elle donne avec l'acide sulfurique une fluorescence verte caractéristique et avec l'acide chlorhydrique une coloration jaune vif.

Elle donne à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai	= 0,1033	CO ² = 0,2910	H ² O = 0,0505
II. » »	= 0,1402	CO ² = 0,3923	H ² O = 0,0720
III. » »	= 0,1114	N ₁₇ — 762	= 9 cm ³ 9
IV. » »	= 0,1363	N ₁₆ — 760	= 12 cm ³ 1

Soit en centièmes :

	I	II	III	IV	Calculé pour C ²⁶ H ²¹ O ² N ³
C.	76,82	76,32	»	»	76,65
H.	5,32	5,70	»	»	5,16
N.	»	»	10,48	10,49	10,31

III.— Dérivés xanthylés de la phénylsemicarbazide (1).

— On part de la phénylsemicarbazide (1).



Monoxanthylphénylsemicarbazide (1).



Préparation. — On fait dissoudre 0 gr. 40 de phénylsemicarbazide (1) et 0 gr. 55 de xanthidrol dans 10 cm³ d'alcool absolu chaud. On laisse refroidir et on ajoute X gouttes d'acide acétique.

Il se forme assez rapidement un précipité cristallin qu'on essore près six heures et qu'on fait recristalliser dans l'alcool absolu.

Ce corps se présente en belles aiguilles prismatiques argentées fusibles à 160°-161° en tube capillaire.

Il est insoluble dans l'eau, l'éther ordinaire et l'éther de pétrole. Légèrement soluble dans le benzène et l'alcool à

froid, très soluble à chaud dans le benzène, l'alcool, l'acide acétique, il est très soluble également dans l'acétone à froid.

Il se combine avec une molécule de xanthylol pour donner la dixanthylphénylsemicarbazide (1).

Il donne avec SO_4H^2 une fluorescence verte suivie d'une coloration rouge brun et avec HCl une coloration jaune intense, puis rouge passant au violet par addition d'eau.

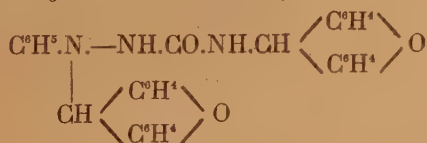
Il fournit à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai = 0,1433		$\text{CO}^2 = 0,3799$ $\text{H}^2\text{O} = 0,072$
II. " " = 0,1821		$\text{CO}^2 = 0,4834$ $\text{H}^2\text{O} = 0,091$
III. " " = 0,1118		$\text{N}_{16-765} = 11 \text{ cm}^3 7$
IV. " " = 0,1002		$\text{N}_{16-765} = 10 \text{ cm}^3 9$

Soit en centièmes :

	I	II	III	IV	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{O}^2\text{N}^2$
C.	72,30	72,39	»	»	72,50
H.	5,58	5,54	»	»	5,13
N.	»	»	12,29	12,77	12,68

Dixanthylphénylsemicarbazide (1).



Préparation — A une solution de 0 gr. 30 de phénylsemicarbazide (1) dans 3 cm³ d'acide acétique, on ajoute une solution de 0 gr. 80 de xanthylol dans 10 cm³ d'alcool absolu.

La précipitation du dérivé dixanthylé se fait lentement. Au bout de trois jours on l'essore et on le lave à l'acétone.

On le fait recristalliser dans un mélange à parties égales d'alcool absolu et de benzène.

On peut également le préparer en faisant agir sur le dérivé monoxanthylé dissous dans l'acétone une molécule de xanthidrol, en ajoutant de l'acide acétique.

Le corps pur se présente en aiguilles prismatiques terminées en pointes et fusibles à 183° - 184° en tube capillaire.

Il est insoluble dans l'eau, l'éther ordinaire et l'éther de pétrole; légèrement soluble dans l'alcool, l'acétone, le benzène, l'acide acétique à froid et beaucoup plus soluble dans le benzène et l'acide acétique à chaud.

Il donne avec l'acide sulfurique une fluorescence verte suivie d'une coloration rouge brun et avec l'acide chlorhydrique une coloration jaune vif, puis rouge, variant au violet bleu par addition d'eau.

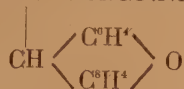
Il fournit à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai = 0,1093		CO ² = 0,3115	H ² O = 0,0559
II. » » = 0,1890		CO ² = 0,5397	H ² O = 0,0914
III. » » = 0,1107		N _{16 — 758} = 7 cm ² 4	
IV. » » = 0,1460		N _{20 — 756} = 10 cm ² 2	

Soit en centièmes :

	I	II	III	IV	Calculé pour C ¹³ H ²⁵ O ³ N ³
C.	77,72	77,87	»	»	77,48
H.	5,68	5,37	»	»	4,89
N.	»	»	7,87	8,10	8,21

*Xanthyl*diphénylsemicarbazide (1-4)



Préparation. — On part de la diphénylsemicarbazide (1-4) $\text{C}^6\text{H}^5\text{—NH—NH—CO—NH—C}^6\text{H}^5$. A une solution de 1 gr. 15 de ce corps dans 5. cm³ d'acide acétique on ajoute une solution de 1 gr. de xanthidrol dans 10 cm³ d'alcool absolu.

Il se forme rapidement un précipité qui au bout de 24 heures est essoré et purifié par recristallisation dans l'alcool.

Le corps pur se présente en aiguilles prismatiques. Fusible à 171°-172° en tube capillaire. Il est insoluble dans l'eau, l'éther ordinaire, l'éther de pétrole et légèrement soluble dans l'alcool et le benzène à froid. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool, le benzène à chaud, l'acétone et l'acide acétique à froid.

Il donne avec l'acide sulfurique une fluorescence verte et avec l'acide chlorhydrique une coloration jaune variant au rouge.

Il fournit à l'analyse, les résultats suivants :

I. Prise d'essai	= 0,2174		CO ²	= 0,6084	H ² O	= 0,1092
II. » »	= 0,2140		CO ²	= 0,6022	H ² O	= 0,1055
III. » »	= 0,1236		N _{18 — 755}	= 11 cm ³ 2		
IV. » »	= 0,1091		N _{18 — 755}	= 9 cm ³ 7		

Soit en centièmes :

	I	II	III	IV	Calculé pour C ²⁶ H ²¹ O ² N ³
C.	76,32	76,74	»	»	76,47
H.	5,58	5,47	»	»	5,39
N.	»	»	10,60	10,04	10,34

IV. — Dérivés xanthylés des semicarbazones.

Ces corps sont monoxanthylés et peuvent être obtenus de deux façons différentes.

1° Par action du xanthidrol sur les semicarbazones à froid et en milieu acéto-alcoolique.

2° Par action de la monoxanthylsemicarbazide sur les aldéhydes ou les cétones à chaud et en milieu acéto-alcoolique.

Xanthylsemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque.



Préparation n° 1. — A une solution de 0 gr. 60 de benzylsemicarbazone dans 5 cm³ d'acide acétique on ajoute une solution de 0 gr. 80 de xanthidrol dans 10 cm³ d'alcool absolu. Il se forme au bout d'une demi-heure un précipité abondant qui va en augmentant rapidement. Après 24 heures le précipité est essoré, lavé avec un peu d'alcool et purifié par cristallisation dans l'alcool.

Préparation n° 2. — A 0 gr. 50 de monoxanthylsemicarbazide dissoute dans 20 cm³ d'alcool à 90° on ajoute 0 gr. 20 d'aldéhyde benzoïque. On chauffe 5 minutes au bain-marie.

La précipitation de la xanthylsemicarbazone se fait très rapidement et après deux heures de repos on la recueille et on la purifie comme précédemment.

Le corps pur cristallise en aiguilles réunies en houppes fusibles à 227°-228° en tube capillaire. Il est insoluble dans l'eau, l'éther ordinaire, l'éther de pétrole, le benzène et l'alcool froids. Légèrement soluble dans l'acide acétique froid, le benzène et l'alcool chauds et très soluble dans l'acide acétique bouillant.

Il donne avec l'acide sulfurique une fluorescence verte et avec l'acide chlorhydrique une coloration jaune vif.

Il fournit à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai = 0,2141		CO ² = 0,5790	HO ² = 0,0999
II. " " = 0,2006		CO ² = 0,5412	H ² O = 0,0972
III. " " = 0,1420		N _{20 — 756} = 14 cm ³ 9	
IV. " " = 0,1182		N _{20 — 756} = 12 cm ³ 9	

Soit en centièmes :

	I	II	III	IV	Calculé pour C ²¹ H ¹⁷ O ² N ²
C.	73,75	73,58	»	»	73,46
H.	5,18	5,37	»	»	4,95
N.	»	»	12,06	12,55	12,24

Xanthylsemicarbazone de l'acétone



Préparation n° 1. — A une solution de 1 gr. 15 de semicarbazone de l'acétone dans 5 cm³ d'acide acétique chaud on ajoute une solution de 2 gr. de xanthidrol dans 20 cm³ d'alcool absolu.

Il se forme lentement un précipité cristallin assez lourd qu'on essore après cinq jours et qu'on purifie par recristallisation dans un mélange à parties égales d'alcool et de pyridine à chaud.

Préparation n° 2. — On porte à l'ébullition 10' au bain-marie une solution alcoolique de monoxanthylsemicarbazide additionnée de son dixième d'acide acétique et d'un excès d'acétone, dans une ballon relié à un réfrigérant à reflux.

La xanthylsemicarbazone précipite après 24 heures et est purifiée comme précédemment.

Le corps pur fond à 213°-214° en tube capillaire.

Il cristallise dans le système prismatique et il est à peu près insoluble dans les dissolvants habituels. Très peu soluble dans l'alcool, l'acétone et l'acide acétique froids, il est beaucoup plus soluble dans l'acide acétique et la pyridine chauds. Il donne avec l'acide sulfurique une belle fluorescence verte et avec l'acide chlorhydrique une coloration jaune vif.

Il fournit à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai = 0,1655		CO ² = 0,4180	HO ² = 0,0906
II. » » = 0,1493		CO ² = 0,3773	H ² O = 0,0880
III. » » = 0,1062		N _{14 — 754}	= 13 cm ³ 1
IV. » » = 0,1221		N _{14 — 754}	= 14 cm ³ 9

Soit en centièmes.

	I	II	III	IV	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁰ O ² N ²
C.	68,87	69,01	»	»	69,15
H.	6,08	6,55	»	»	5,79
N.	»	»	14,54	14,39	14,23

V. — Dérivé xanthylé de la benzoylhydrazine.



Préparation. — A une solution de 1 gr. 36 de benzoylhydrazine dans 20 cm³ d'alcool à 90° on ajoute une solution de 2 gr. de xanthidrol dans 5 cm³ d'acide acétique. Il se forme après une heure environ de contact un abondant précipité en forme de houppes enchevêtrées. Après 6 heures on l'essore, on le lave à l'alcool et on le purifie par recristallisation dans l'alcool à 90° chaud.

La monoxanthylbenzoylhydrazine se présente en fines et

longues aiguilles réunies en houppes serrées, fusibles à 178°-179° en tube capillaire. Ce corps est insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole, légèrement soluble dans l'éther ordinaire et l'alcool à froid. Assez soluble dans le benzène, l'acétone et l'acide acétique à froid et très soluble dans l'alcool, le benzène, l'acétone et l'acide acétique bouillants.

Il donne avec l'acide sulfurique une belle fluorescence verte et avec l'acide chlorhydrique une coloration jaune vif.

Il fournit à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai = 0,2123	CO ² = 0,5940	H ² O = 0,1008
II. " " = 0,1902	CO ² = 0,5298	H ² O = 0,0890
III. " " = 0,1626	N _{16—758}	= 12 cm ³ 4
IV. " " = 0,1325	N _{16—758}	= 10 cm ³ 3

Soit en centièmes :

	I	II	III	IV	Calculé pour C ⁷²⁰ H ¹⁰ O ² N ²
C.	76,30	75,96	»	»	75,94
H.	5,28	5,20	»	»	5,06
N.	»	»	8,98	9,14	8,86

VI. — Action du xanthidrol sur l'hydrate d'hydrazine et la phénylhydrazine

En faisant réagir le xanthidrol sur l'hydrate d'hydrazine et la phénylhydrazine dans les mêmes conditions que précédemment sur les autres corps, c'est-à-dire à froid et en milieu acéto-alcoolique, nous n'avons pas obtenu de dérivés xanthylés. Avec l'hydrate d'hydrazine, cependant, la liqueur se colore en jaune après quelques jours et laisse déposer à la longue des aiguilles prismatiques jaunes peu solubles dans l'alcool et qui recristallisées dans l'alcool chaud fondent vers 130° et ne contiennent pas d'azote.

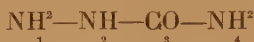
DEUXIÈME PARTIE

Etude de la constitution des dérivés Xanthylés.

Conclusions.

On a vu par ce qui précède, que la semicarbazide réagit avec le xanthidrol en donnant deux dérivés xanthylés, un *mono* et un *di*.

Si l'on considère la formule de la semicarbazide :



il apparaît que le xanthidrol peut se fixer à l'azote en position (1), (2) et (4).

Adriani ⁽¹⁾ ayant démontré que jamais plus d'un atome d'H d'un groupe NH² ne peut être substitué par le xanthidrol, la dixanthylsemicarbazide doit nécessairement provenir de la fixation du xanthidrol sur deux azotes différents, soit en (1) et (2), soit en (2) et (4), soit en (1) et (4).

La première hypothèse — fixation en (1) et (2) — doit être tout d'abord éliminée, le xanthidrol devant de toute évidence, se fixer sur le NH² en position (4) plutôt que sur le NH en position (2), pour la même raison qu'il se fixe sur

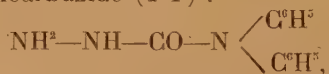
les deux NH² de l'urée $\text{CO} \begin{cases} \text{NH}^2 \\ \text{NH}^2 \end{cases}$ et qu'il ne se fixe pas sur

le NH de la phénylurée $\text{C}^6\text{H}^5\text{—NH—CO—NH}^2$ [Adriani ⁽¹⁾].

De plus, quand l'azote en (4) est bloqué, comme c'est le cas dans la phénylsemicarbazide (4) :



et la diphénylsemicarbazide (4-4') :



on n'obtient plus que des dérivés monoxanthylés.

⁽¹⁾ Recueil des Travaux chim. des Pays-Bas, t. 35 p. 180-183.

Le xanthydrol se fixe donc sur l'azote en position (4).

Il se fixe également sur l'azote en position (1) pour les raisons suivantes :

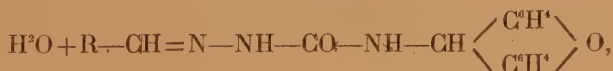
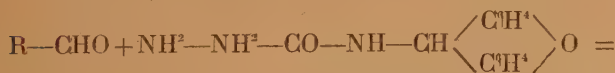
Quand l'azote en position (1) de la semicarbazide se trouve bloqué, dans les semicarbazones, par exemple, on n'obtient plus que des dérivés monoxanthylés en position (4) auxquels on peut donner d'ores et déjà les formules de constitution suivantes :



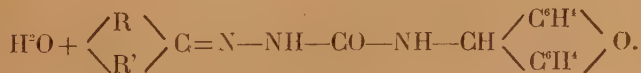
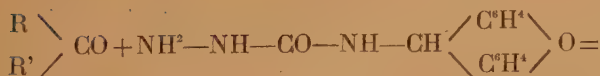
et



On obtient inversement les mêmes corps en faisant réagir la monoxanthylsemicarbazide avec les aldéhydes ou les cétones. Les réactions générales sont les suivantes :



et



Quand l'azote en position (1) est libre, par exemple, dans les phénylsemicarbazides substituées en (4), et dans les monoxanthylsemicarbazides, le xanthydrol se fixe en position (1) pour donner les corps suivants :



ou Monoxanthylphénylsemicarbazide (4).



ou Monoxanthyl-diphénylsemicarbazide (4-4).

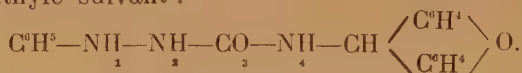


ou Dixanthylsemicarbazide.

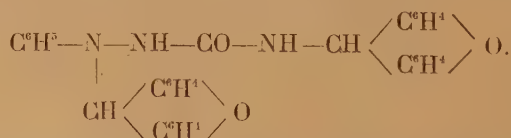
Avec la phénylsemicarbazide (1)



on obtient deux dérivés xanthylés, le xanthidrol devant se fixer d'abord sur le NH^2 en (4) pour donner le dérivé monoxanthylé suivant :

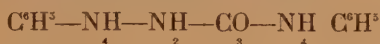


Il est plus difficile de déterminer en quelle position se fixe le second groupe xanthyle pour donner le dérivé dixanthylé. Cependant en se basant encore une fois sur les recherches d'Adriani ⁽¹⁾, ce dernier ayant établi qu'en général les groupes hydroxyle, acyle et phényle rendent le groupe NH^2 susceptible de se combiner avec le xanthidrol, on peut supposer que le second groupe xanthyle se fixe sur le NH en position (1). La dixanthylphénylsemicarbazide (1) ayant la constitution suivante :

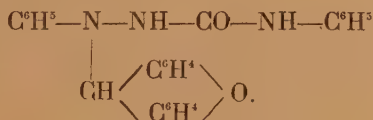


(¹) Recueil des Travaux Chim. des Pays-Bas, t. 35, p. 180-183.

Pour la même raison on peut donner au dérivé mono-xanthylé de la diphénylsemicarbazide (1-4)



la constitution suivante :



J'insiste cependant sur le caractère hypothétique de la constitution de ces deux derniers corps, car il semble que le groupement CO peut avoir autant d'influence que le groupement C⁶H⁵ et que le NH en (2) peut fixer le xanthydrol aussi bien que le NH en (1).

En faisant réagir le xanthydrol sur la diphénylsemicarbazide (1-1')



ou la triphénylsemicarbazide (1-1'-4)



ou mieux encore sur la tétraphénylsemicarbazide



on pourrait élucider cette question par l'obtention ou non d'un dérivé xanthylé en position (2).

N'ayant pu préparer ces dernières semicarbazides, j'ai été obligé de m'arrêter à l'hypothèse de la fixation à l'azote en (1), parce que cette fixation avait lieu avec la semicarbazide.

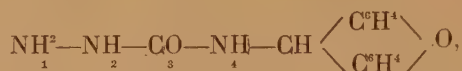


CONCLUSIONS

1° Quand on opère à froid et en milieu acide acétique, la semicarbazide réagit avec le xanthidrol en donnant suivant les proportions des corps en présence, un dérivé monoxanthylé, ou un dérivé dixanthylé ou un mélange des deux.

2° Le dérivé monoxanthylé de la semicarbazide se forme seul, soit quand on fait réagir une molécule de xanthidrol avec une molécule au plus de semicarbazide, soit quand on fait réagir le chlorhydrate de semicarbazide avec une proportion quelconque de xanthidrol.

Il a pour formule :



le premier groupe xanthyle se fixant d'abord sur l'azote en position (4).

3° Le dérivé dixanthylé de la semicarbazide se forme seul quand on fait réagir une molécule de semicarbazide avec deux molécules au moins de xanthidrol.

On ne peut pas l'obtenir à partir du chlorhydrate de semicarbazide. Il a pour formule :



le second groupe xanthyle se fixant sur l'azote en position (1).

4° Le xanthidrol réagit avec les semicarbazides substituées en (4) telles que la phénylsemicarbazide (4) et la diphenylsemicarbazide (4-4') en donnant des dérivés monoxanthylés en position (1).

5° Le xanthidrol réagit avec les semicarbazones en don-

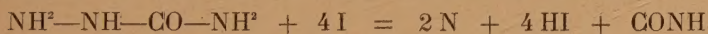
nant des dérivés monoxanthylés en position (4) ou monoxanthylsemicarbazones.

6° La monoxanthylsemicarbazide se combine avec les aldéhydes et les cétones pour donner les mêmes monoxanthylsemicarbazones.

7° Le xanthidrol réagit avec la benzoylhydrazine en donnant un dérivé monoxanthylé.

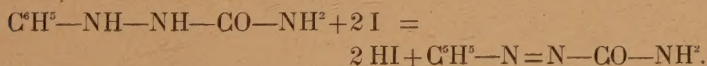
8° L'hydrate d'hydrazine et la phénylhydrazine ne se combinent pas avec le xanthidrol.

9° On peut doser facilement la semicarbazide par l'iode en présence d'acétate de soude suivant la réaction :



Il suffit de mesurer le volume de l'azote dégagé, ou de titrer l'excès d'iode non combiné.

10° On peut doser la phénylsemicarbazide (4) par l'iode en présence d'acétate de soude suivant la réaction :



Enfin pour terminer ce travail, il est intéressant de faire remarquer l'influence du groupement CO sur la réactivité des hydrazines vis-à-vis du xanthidrol.

Alors que ni l'hydrate d'hydrazine, ni la phénylhydrazine ne réagissent avec le xanthidrol, la benzoylhydrazine et la fonction hydrazinique de la semicarbazide réagissent facilement grâce à la proximité de ce groupement CO.

Vu, bon à imprimer :

Le Président de la Thèse,
BOUGAULT.

Vu :

Le Doyen de la Faculté,
RADAIS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
P. APPELL.

